

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09051163 A**

(43) Date of publication of application: **18.02.97**

(51) Int. Cl

H05K 3/38

C08J 7/00

C08J 7/00

C08J 7/00

H05K 1/03

// C08L 79:00

(21) Application number: **07220526**

(22) Date of filing: **29.08.95**

(30) Priority: **31.05.95 JP 07133514**

(71) Applicant: **mitsui toatsu chem inc**

(72) Inventor: **MIYASHITA TAKEHIRO
IWAMORI AKIRA
FUKUDA SHIN
FUKUDA NOBUHIRO**

(54) **FLEXIBLE CIRCUIT BOARD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the flexible circuit board which has an excellent adhesion of a thin metal film and a polyimide film, and to provide the flexible circuit board which enables an excellent minute processing of the thin metal film.

SOLUTION: Plasma processing is performed by the plasma containing oxygen on at least one surface of a polyimide film, and thereafter a thin metal film is formed. Thus, a flexible circuit board is obtained. Basically, the surface roughness of the polyimide film after the plasma processing is from 5nm to 100nm.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-51163

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/38		6921-4E	H 0 5 K 3/38	A
C 0 8 J 7/00	C F G		C 0 8 J 7/00	C F G
	3 0 1			3 0 1
	3 0 6			3 0 6
H 0 5 K 1/03	6 1 0	7511-4E	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-220526

(22) 出願日 平成7年(1995)8月29日

(31) 優先権主張番号 特願平7-133514

(32) 優先日 平7(1995)5月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 宮下 武博

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 岩森 暁

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 福田 伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシブル回路基板

(57) 【要約】

【構成】 ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、酸素を含むプラズマによりプラズマ処理を行った後に金属薄膜を形成したフレキシブル回路基板にして、基本的には、当該プラズマ処理を行った後のポリイミドフィルムの表面粗さが5nmから100nm迄であるフレキシブル回路基板。

【効果】 金属薄膜とポリイミドフィルムの密着性に優れるフレキシブル回路基板を提供するとともに、金属薄膜の厚10μm以下の微細加工に優れたフレキシブル回路基板を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、酸素を含むプラズマによりプラズマ処理を行った後に金属薄膜を形成したフレキシブル回路基板にして、当該プラズマ処理を行った後のポリイミドフィルムの表面粗さが 5 nm から 100 nm 迄であるフレキシブル回路基板。

【請求項 2】 金属薄膜の形成時にポリイミドフィルムを 150℃ から 500℃ の温度に加熱する請求項 1 に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項 3】 金属薄膜の形成後に非酸化性の雰囲気において 150℃ から 500℃ の温度でポリイミドフィルムの熱処理を行う請求項 1 または 2 に記載のフレキシブル回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属薄膜とポリイミド基材の密着性に優れ、かつ、電機、電子および半導体産業の微細加工に対応したフレキシブル回路基板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、絶縁性ポリマーフィルム上に金属薄膜が形成されたフレキシブル回路基板は膜厚約 10 μm 以上の金属フィルムとポリマーフィルムとを接着剤で接合したものがあるが、接着剤の熱的特性がポリマーフィルムの性能に劣ることや接合される金属フィルムの膜厚が 10 μm 以上と厚いために、数 10 μm の微細加工が困難である等の理由から半導体産業における高密度配線に対応できない、寸法安定性が悪い、製品にそりがある等の問題があった。

【0003】これを解決するために接着剤なしで金属フィルムを形成する技術が検討されてきた。これは、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、イオンクラスタービーム等の物理的薄膜形成方法により金属薄膜を形成した後、必要に応じて該金属膜厚をメッキ等により膜厚を増加させた後、回路パターンの形成を行うものである。この材料においては金属薄膜の膜厚が 10 μm 以下と薄いため数 10 μm 幅の微細加工も容易である。すなわち、上記のごとくして形成された回路パターンを基にして電解メッキ等によりさらに金属を堆積、成長させることにより、微細加工された導電体を形成する技術である。

【0004】従来、ポリイミド上に銅で代表される金属薄膜を形成しようとする場合に、銅とポリイミドの接着力が低く実用に耐えないという問題があった。これを解決するための従来の方法としては、特開昭 52-136284 号あるいは特開昭 55-34415 号に示されるように、銅導体とポリイミドの間にチタンやニッケル等の接着性の金属を挿入する方法、特開昭 52-24172 号あるいは 52-137674 号に示される様に、ポ

2

リイミドフィルムを薬液処理した後に無電解めっきにより金属薄膜を形成する方法、特開昭 56-22331 号に示されるように、ポリイミドフィルムを薬液処理した後に真空成膜手段により金属層を形成する方法、ポリイミドフィルムを薬液処理することにより改質層を形成した後、真空成膜手段により改質層中に金属を拡散させる方法等があった。しかしながら、接着性の金属を用いる方法においては電気抵抗値の増加ならびにエッチング時に接着性の金属は通常用いられるエッチング液ではエッチングされ難く 2 種のエッチング工程を経なければならぬ。また、無電解めっきを用いる方法においては接着性が低いという問題が生じる。特に接着性においては、90 度ピール試験において実用に耐えうる密着強度である 1.0 kg/cm 以上のピール強度を得ることは困難である。さらに、真空成膜手段によって金属薄膜を成膜する場合、薬液処理によるポリイミドフィルムの改質を行う場合には、洗浄および乾燥工程を経なければ真空成膜装置中への導入を行うことはできず、工業的プロセス上必ずしも好ましいものではない。

20 【0005】さらに、特公平 2-279331 号に示されるように表面粗さや水の接触角および熱膨張係数を規定することにより密着力およびカールのないフレキシブル回路基板を得る方法が開示されているが、該公報により規定される値に該当するポリイミドフィルムにおいても、アルゴンプラズマ処理によって表面を粗面化した場合においては、実用に耐え得る密着強度である 1 kg/cm を得ることはできない。事実、密着力の強度測定が粘着テープを用いたピール試験であり 1 kg/cm 以上のピール強度を想定していないことは容易に推定される。

30 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の実情を考慮してなされたものであり、従来作製困難であった、1 kg/cm 以上のピール強度を有し、かつ、電機、電子および半導体産業の微細加工に対応したフレキシブル回路基板を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面にプラズマ処理を行った後に金属薄膜を形成したフレキシブル回路基板において、当該プラズマ中に酸素を含有し、プラズマ処理を行った後のポリイミドフィルムの表面粗さが 5 nm から 100 nm 迄である場合に、ピール強度 1 kg/cm 以上の値が容易に得られることを見だし、さらに、金属薄膜の成膜時にポリイミドフィルムを 150℃ から 500℃ の温度に加熱した場合、ならびに、金属薄膜の形成後に非酸化性の雰囲気において 150℃ から 500℃ の温度で熱処理を行うことによりさらにピール強度が向上することを見だし本発明を完成するに至った。

50 【0008】すなわち本発明は、ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面にプラズマ処理を行った後に金属薄

3

膜を形成したフレキシブル回路基板であり、当該プラズマ中に酸素を含有し、プラズマ処理を行った後のポリイミドフィルムの表面粗さが5nmから100nm迄であるフレキシブル回路基板であり、さらに、金属薄膜の成膜時にポリイミドフィルムを150℃から500℃の温度に加熱したフレキシブル回路基板であり、金属薄膜の形成後に非酸化性の雰囲気においてポリイミドフィルムを150℃から500℃の温度で熱処理を行うことを特徴とするフレキシブル回路基板である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においてプラズマ処理とは、ポリイミドフィルム基材をグロー放電中に曝す工程である。プラズマを発生させることは、プラズマ発生用電極に、直流または交流の電圧を印加することにより可能であり、交流の周波数としては、20Hz～100MHzを用いることが可能である。特に、商用電力の周波数である50Hzや60Hz、電波法上使用が認められている13.56MHzが、利用上好ましい周波数である。しかしながら、この直流も含めたプラズマ発生用周波数の値は、本発明を実施する上で、何等支障を与えるものではない。

【0010】プラズマを発生させるための電力は、電力密度換算において、 1mWcm^{-2} ～ 100Wcm^{-2} を用いる。プラズマ発生用電極としては平行平板型等の電極を用いることができるが、当業者が容易に理解するところの、DCスパッタ装置、RFスパッタ装置、DCマグネトロンスパッタ装置、RFマグネトロンスパッタ装置においても基板を設置するスパッタターゲットの対抗電極側、すなわち基板ホルダー側をカソードあるいはアノードとすることによっても、容易にプラズマ処理は可能である。しかし酸素を含有するプラズマを発生させるには、プラズマを発生させるのに用いるガスとして酸素、酸素と他のガスとの混合ガス、あるいは分子内に酸素を含有するガスを選択することにより可能である。酸素との混合に用いられるガスとしては三フッ化窒素、四フッ化炭素等のエッチング用ガスが挙げられる。これらのガスの酸素との混合割合は特に限定されるものではなく、混合ガス中の酸素の割合が1～99%の割合で可能であるが、好ましくは、50～99%の割合である。また、酸素を含有するガスとしては亜酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素などが上げられる。

【0011】プラズマ処理時の圧力は特に限定されるものではないが、具体的には、大気圧～ 10^{-5} Torrの範囲である。プラズマ処理時間については、プラズマ処理時の電力密度、圧力、プラズマ処理を行う装置の形状、機能により異なるので、表面粗さが5～100nmとなるように適宜考慮して決定する。例えば、工業的な生産設備に用いられるロールツーロール式のスパッタ装置においては、フィルムの送り速度、プラズマ処理の後の工程で行う金属薄膜の成膜膜厚、成膜速度等を考慮して適宜選択

4

する。プラズマ処理後のポリイミドフィルムの表面粗さが5nmよりあまり小さい場合には、充分なピール強度の値が得られず、また、表面粗さが100nmよりあまり大きい場合には基材の凹凸が回路形成時の障害となる。表面粗さが10nmから70nmにおいては一層効果的であり、高いピール強度の値が得られる。

【0012】本発明における表面粗さとは、2乗平均粗さである。本発明において表面粗さの測定は、たとえばセイコー電子工業製の原子間力顕微鏡（AFM）SFA300を用いて、走査範囲 $20\mu\text{m}$ □、256ライン、256ピクセルの分解能で測定を行ったものとする。

【0013】金属薄膜の形成は、後記するように、一般的な成膜方法が採用でき、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法、イオンクラスタービーム法等乾式の形成方法を好適に利用することができるが、その形成の際のポリイミドフィルムの加熱は、赤外線ランプヒーターによるポリイミドフィルムの基板表面側からの加熱、基板ホルダーに組み込まれたs i cヒーター等による基板裏面側からの加熱など当業者が容易に理解できる方法により行える。

【0014】金属薄膜成膜中および金属薄膜成膜後の加熱処理時の基板温度は、基板加熱用ヒーターや基板ホルダーに付属した熱電対等の当業者が容易に理解できる方法により可能である。この温度は、基板温度を正確に示さないことがしばしば有る為予め温度の校正を行うことが好ましい。校正を行う方法として、温度により変色する塗料を基板に塗布し成膜室内に挿入し、熱電対により表示される温度との差異を測定する方法が一般的に用いられる。

【0015】本発明においては、金属薄膜を成膜時に150℃～500℃の温度にポリイミドフィルムを加熱したり、金属薄膜成膜後に非酸化性の雰囲気において150℃～500℃の温度でポリイミドフィルムの熱処理を行うことが好ましい。金属薄膜の成膜時のポリイミドフィルムの加熱および金属薄膜成膜後のポリイミドフィルムの熱処理効果は定かではないが、熱的効果によりポリイミドフィルム表面の銅-炭素間もしくは銅-酸素間の結合を促進するためと考えられる。銅薄膜成膜時のポリイミドフィルムの加熱温度は150℃～500℃の範囲が好ましい。150℃よりあまり低い温度では十分に高いピール強度は得られず、500℃よりあまり高い温度ではポリイミドフィルム基材の分解および脆化が問題となる。

【0016】なお、金属薄膜の成膜後の熱処理についても金属薄膜成膜時の加熱と基本的に同様な条件、方法により容易に行える。その場合、非酸化性の雰囲気において熱処理を行うが、本発明において熱処理を行うための非酸化性の雰囲気とは、窒素、水素やヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の不活性ガス雰囲気あるいはこれらの2種以上のガスの混合雰囲気あるいは真空中である。不活性ガス雰囲気あるいはこれらの2種以上のガ

スの混合雰囲気中の圧力は特に限定されるものではないが、具体的には、 10^{-3} torr \sim 100 気圧、工業的プロセスの実用性を考えた場合、 10^{-3} torr \sim 10 気圧が好ましい値である。また、真空中とは、当業者が金属の酸化が容易に進行しないと考えられる減圧状態のことであり、具体的には、 $10^{-3}\sim 10^{-10}$ torr であり、さらに好ましくは $10^{-6}\sim 10^{-10}$ torr である。 10^{-10} torr 未満の圧力は技術的な困難さならびに工業的プロセスを考えた場合、コスト上の問題により好ましくない。また、熱処理を行う時間については熱処理温度に依存するが、高々10分から1時間で充分である。また、1 torr \sim 大気圧の範囲においては、ガス導入系とガス排気系を備えた減圧乾燥機を用いることが、また、大気圧から100気圧においてはオートクレーブなどを使用できることは、当業者が容易に理解できることである。

【0017】本発明における金属薄膜とは、導電性で回路に使用しうる金属のものであれば特に限定するものではないが、好ましくは銅薄膜である。銅以外にはニッケル、チタン、コバルト、モリブデン、アルミ、タングステン、銅-シリコン、合金なども好適に使用しうる。これは代表的な回路形成用の材料である。以下、銅薄膜を例として更に詳しく述べると、好ましくは純度 99.99%以上の銅が用いられる。銅薄膜は 100nm以上の膜厚に形成されるが、本発明はフレキシブル回路基板であり、そのままで用いられるよりもメッキ工程、半田工程を経て回路が形成される。これらの後工程のことを考慮すると回路加工を容易にするためには膜厚は200nm以上であることが望ましい。

【0018】金属薄膜の形成は、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法、イオンクラスタービーム法等乾式の形成方法を好適に利用することができる。薄膜の接着性や薄膜の制御性に優れたスパッタリング法が特に用いるに好ましい方法である。スパッタリングの方法において、特に限定される条件はない。形成すべき薄膜に対応させて適宜ターゲットを選択して用いることは当業者の理解するところである。スパッタリングの方法にも限定される条件はなく、DCスパッタ法、DCマグネトロンスパッタ法、RFスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等の方法が有効に用いられる。

【0019】ポリイミドフィルムの膜厚は特に限定される条件はないが、通常 $10\mu\text{m}\sim 125\mu\text{m}$ 程度の膜厚のポリイミドフィルムが用途に応じて適宜選択されて用いられる。ポリイミドフィルムとして具体的な例を示すと、カプトン、ユーピレックス、アピカル等の商品名として市場で入手できるポリイミドフィルムを有効に用いることができる。さらに、ピロメリット酸無水物、ピフタル酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、オキシジフタル酸無水物、ハイドロフランジフタル酸無水物等の酸無水物と、メトキシジアミノベンゼン、4,

4'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、3, 3'-オキシジアニリン、ビスジアニリノメタン、3, 3'-ジアミノゼンゾフェノン、p, p-アミノフェノキシベンゼン、p, m-アミノフェノキシベンゼン、m, p-アミノフェノキシベンゼン、m, m-アミノフェノキシベンゼン、クロール-m-アミノフェノキシベンゼン、p-ピリジンアミノフェノキシベンゼン、m-ピリジンアミノフェノキシベンゼン、p-アミノフェノキシビフェニル、m-アミノフェノキシビフェニル、p-ビスアミノフェノキシベンジスルホン、m-ビスアミノフェノキシベンジスルホン p-ビスアミノフェノキシベンジルケトン、m-ビスアミノフェノキシベンジルケトン、p-ビスアミノフェノキシベンジルヘキサフルオロプロパン、m-ビスアミノフェノキシベンジルヘキサフルオロプロパン、m-ビスアミノフェノキシベンジルヘキサフルオロプロパン、p-ビスアミノフェノキシベンジルプロパン、o-ビスアミノフェノキシベンジルプロパン、m-ビスアミノフェノキシベンジルプロパン、p-ジアミノフェノキシベンジルチオエーテル、m-ジアミノフェノキシベンジルチオエーテル、インダンジアミン、スピロビジアミン、ジケトンジアミン等のアミンとを反応、イミド化して形成されるポリイミドも本発明に効果的に用いることができる。以下、実施例により本発明の実施の態様の一例を説明する。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例になら制限されるものではない。

実施例 1

30 ポリイミドフィルムとして膜厚が $50\mu\text{m}$ のカプトンV（東レデュポン社製）を用い、片面に銅膜を形成した。プラズマ処理および銅の成膜はパッチ式のRFスパッタ装置を用いて行った。

【0021】当該ポリイミドフィルムを、スパッタ装置内の基板ホルダーに設置し、 10^{-5} torrの圧力まで真空排気を行った。酸素をマスフローコントローラーを用いて10sccmでチャンパー内に導入し、圧力を 1.5×10^{-2} torr、RF電力密度 1.3Wcm^{-2} で基板ホルダーをカソードとしてプラズマ処理を10分間行った。なお、あらかじめプラズマ処理を行ったポリイミドフィルムを取り出し表面粗さの測定を行ったところ、43nmであった。プラズマ処理後に酸素のチャンパー内への導入を停止し 10^{-5} torrの圧力まで真空排気を行った。アルゴンガスを10sccmでチャンパー内に導入し、圧力を 5×10^{-3} torrとして、RF電力密度 2.5Wcm^{-2} で銅ターゲット電極をカソードとして銅の成膜を10分間行い、プラズマ処理を行った当該ポリイミドフィルム上に膜厚 250nmの銅薄膜を形成した。次に、当該銅薄膜の上に銅の電解メッキを施すことにより回路用の銅膜の厚みを $35\mu\text{m}$ とした。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定した

ところ、1.2kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0022】実施例2

プラズマ処理時間を15分とした以外は、実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。プラズマ処理時間を15分とした場合には、該ポリイミドフィルムの表面粗さは52nmであった。作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.3kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0023】実施例3

プラズマ処理時間を5分とした以外は、実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。プラズマ処理時間を5分とした場合には、該ポリイミドフィルムの表面粗さは13nmであった。作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.0kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0024】実施例4

ポリイミドフィルムとして膜厚が50 μ mのカプトンV（東レデュポン社製）を用い、片面に銅膜を形成した。プラズマ処理および銅の成膜はパッチ式のRFスパッタ装置を用いて行った。

【0025】当該ポリイミドフィルムを、スパッタ装置内の基板ホルダーに設置し、 10^{-5} torrの圧力まで真空排気を行った。酸素をマスフローコントローラーを用いて10sccmでチャンバー内に導入し、圧力を 1.5×10^{-2} torr、RF電力密度1.3W/cm²で基板ホルダーをカソードとしてプラズマ処理を10分間行った。なお、あらかじめプラズマ処理を行ったポリイミドフィルムを取り出し表面粗さの測定を行ったところ、43nmであった。プラズマ処理後に酸素のチャンバー内への導入を停止し 10^{-5} torrの圧力まで真空排気を行った。アルゴンガスを10sccmでチャンバー内に導入し、圧力を 5×10^{-3} torrとして、RF電力密度2.5W/cm²で銅ターゲット電極をカソードとして銅の成膜を10分間行い、プラズマ処理を行った当該ポリイミドフィルム上に膜厚250nmの銅薄膜を形成した。

【0026】RF電力の印加を停止した後、ヒーターにより該ポリイミドフィルムを加熱し、200℃、アルゴンガス雰囲気下、 5×10^{-3} torrで1時間熱処理を行った。次に、当該銅薄膜の上に銅の電解メッキを施すことにより回路用の銅膜の厚みを35 μ mとした。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.6kg/cmの値を示した後基材フィルムが破れ、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0027】実施例5

熱処理時の温度を250℃とした以外は実施例4と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.6kg/cmの値を示した後基材フィルム

が破れ、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0028】実施例6

熱処理時の温度を150℃とした以外は実施例4と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.4kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0029】実施例7

10 熱処理時のアルゴンの圧力を1 torrとした以外は実施例4と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.6kg/cmの値を示した後基材フィルムが破れ、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0030】実施例8

ポリイミドフィルムとして膜厚が50 μ mのカプトンV（東レデュポン社製）を用い、片面に銅膜を形成した。プラズマ処理および銅の成膜はパッチ式のRFスパッタ装置を用いて行った。

【0031】当該ポリイミドフィルムを、スパッタ装置内の基板ホルダーに設置し、 10^{-5} torrの圧力まで真空排気を行った。CF₄ および酸素をマスフローコントローラーを用いてそれぞれ10sccmの流量でチャンバー内に導入し、圧力を0.1 torr、RF電力密度1.3W/cm²で基板ホルダーをアノードとしてプラズマ処理を30分間行った。

【0032】なお、あらかじめこの条件でプラズマ処理を行ったポリイミドフィルムを取り出し表面粗さの測定を行ったところ、56nmであった。プラズマ処理後にCF₄ および酸素のチャンバー内への導入を停止し 10^{-5} torrの圧力まで真空排気を行った。アルゴンガスを10sccmでチャンバー内に導入し、圧力を 5×10^{-3} torrとして、RF電力密度2.5W/cm²で銅ターゲット電極をカソードとして銅の成膜を10分間行い、プラズマ処理を行った当該ポリイミドフィルム上に膜厚250nmの銅薄膜を形成した。次に、当該銅薄膜の上に銅の電解メッキを施すことにより回路用の銅膜の厚みを35 μ mとした。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.3kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0033】実施例9

プラズマ処理に用いるガスをNF₃ および酸素とした以外は、実施例8と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。プラズマ処理後の該ポリイミドフィルムの表面粗さは62nmであった。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.2kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0034】実施例10

50 スパッタによる銅薄膜成膜時に赤外線ランプヒーターを

用いてポリイミドフィルムの温度を220℃とした以外は、実施例1と同様な条件でフレキシブル回路基板を作製した。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.6kg/cmの値を示した後基材フィルムが破れ、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0035】実施例11

プラズマ処理に用いるガスを亜酸化窒素とした以外は、実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。プラズマ処理を行った後の該ポリイミドフィルムの表面粗さは48nmであった。作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.3kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0036】実施例12

プラズマ処理時間を1分とした以外は、実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。プラズマ処理時間を1分とした場合には、該ポリイミドフィルムの表面粗さは8nmであった。作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.0kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0037】実施例13

銅薄膜の成膜を行った後のポリイミドフィルムを加熱する際の温度を300℃とした以外は、実施例4と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.5kg/cmの値を示した後基材フィルムが破れ、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0038】実施例14

銅薄膜の成膜を行った後のポリイミドフィルムを加熱する際の温度を400℃とした以外は、実施例4と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.4kg/cmの値を示した後基材フィルムが破れ、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0039】実施例15

銅薄膜成膜時のポリイミドフィルムの加熱温度を400℃とした以外は、実施例10と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.4kg/cmの値を示した後基材フィルムが破れ、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0040】実施例16

スパッタ成膜を行う金属をチタンとし、スパッタターゲットにチタンを用い、成膜時間を18分としてチタン層を100nm成膜したこと以外は実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.3kg/cmの値を示し銅のポリイミドに対する高い

接着性が示された。

【0041】実施例17

スパッタ成膜を行う金属をニッケルとし、スパッタターゲットにニッケルを用い、成膜時間を20分としてニッケル層を300nm成膜したこと以外は実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.3kg/cmの値を示し銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

10 【0042】実施例18

スパッタ成膜を行う金属をモリブデンとし、スパッタターゲットにモリブデンを用い、成膜時間を20分としてモリブデン層を200nm成膜したこと以外は実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.3kg/cmの値を示し銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0043】実施例19

20 スパッタ成膜を行う金属をコバルトとし、スパッタターゲットにコバルトを用い、成膜時間を21分としてコバルト層を300nm成膜したこと以外は実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.4kg/cmの値を示し銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0044】実施例20

30 スパッタ成膜を行う金属を銅-シリコン合金（シリコン1wt%）し、スパッタターゲットに銅-シリコン合金（シリコン1wt%）を用い、成膜時間を10分として銅-シリコン合金（シリコン1wt%）を250nm成膜したこと以外は実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.2kg/cmの値を示した銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0045】実施例21

50 スパッタにより銅薄膜の成膜を行った後に、オートクレーブ中、乾燥窒素5気圧350℃で一時間熱処理を行ったこと以外は実施例1と同様な条件で試料の作製ならびに試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、1.7kg/cmの値を示した後基材フィルムが破れ、銅のポリイミドに対する高い接着性が示された。

【0046】比較例1

プラズマ処理に用いるガスをアルゴンガスとし、プラズマ処理時間を60分とした以外は実施例1と同様な条件でフレキシブル回路基板の作製および試験を行った。プラズマ処理時間後の該ポリイミドフィルムの表面粗さは19nmであった。作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、0.2kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性は示されなかった。

【0047】比較例2

ポリイミドフィルムとして膜厚が $50\mu\text{m}$ のカプトンV（東レデュポン社製）を用い、片面に銅膜を形成した。プラズマ処理および銅の成膜はパッチ式のRFスパッタ装置を用いて行った。

【0048】当該ポリイミドフィルムを、スパッタ装置内の基板ホルダーに設置し、 10^{-5}torr の圧力まで真空排気を行った。酸素をマスフローコントローラーを用いて 10sccm でチャンパー内に導入し、圧力を $1.5\times 10^{-2}\text{torr}$ 、RF電力密度 1.3Wcm^{-2} で基板ホルダーをカソードとしてプラズマ処理を10分間行った。なお、あらかじめプラズマ処理を行ったポリイミドフィルムを取り出し表面粗さの測定を行ったところ、 43nm であった。

【0049】プラズマ処理後に酸素のチャンパー内への導入を停止し 10^{-5}torr の圧力まで真空排気を行った。アルゴンガスを 10sccm でチャンパー内に導入し、圧力を $5\times 10^{-3}\text{torr}$ として、RF電力密度 2.5Wcm^{-2} で銅ターゲット電極をカソードとして銅の成膜を10分間行い、プラズマ処理を行った当該ポリイミドフィルム上に膜厚 250nm の銅薄膜を形成した。

【0050】当該フィルムをRFスパッタ装置より取りだし、減圧乾燥機中で 1torr 、 150°C の条件で一時間熱処理を行った。減圧操作には、ロータリーポンプを用いて大気雰囲気、大気圧から 1torr へ減圧した。次に、当該銅薄膜の上に銅の電解メッキを施すことにより回路用の銅膜の厚みを $35\mu\text{m}$ とした。このようにして銅薄膜を形成後、非酸化性雰囲気ではない、空气中で熱処理することにより作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール

強度を測定したところ、 0.8kg/cm の値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性は全く示されなかった。

【0051】比較例3

熱処理時に酸素を用いた以外は実施例7と同様な条件でフレキシブル回路基板の作製および試験を行った。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、 0.7kg/cm の値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性は示されなかった。

【0052】比較例4

10 プラズマ処理を行わずに銅薄膜を成膜したこと以外は、実施例1と同様な条件でフレキシブル回路基板の作製を行った。プラズマ処理を行わなかった場合には、ポリイミドフィルムの表面粗さは 2nm であった。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、 0.1kg/cm の値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性は示されなかった。

【0053】比較例5

20 プラズマ処理を行わずに銅薄膜を成膜したこと以外は、実施例10と同様な条件でフレキシブル回路基板の作製を行った。プラズマ処理を行わなかった場合には、ポリイミドフィルムの表面粗さは 2nm であった。このようにして作製されたフレキシブル回路基板の90度ピール強度を測定したところ、 0.4kg/cm の値を示し、銅のポリイミドに対する高い接着性は示されなかった。

以上の、実施例および比較例を表1にまとめた。

【0054】

【表1】

表1

	プラズマ 処理ガス	RMS (nm)	成膜条件		熱処理条件				ピール 強度 (kg/cm)
			成膜金属	成膜温度 (℃)	雰囲気	圧力 (torr)	時間 (hr)	温度 (℃)	
実施例1	酸素	43	銅	—	—	—	—	—	1.2
実施例2	酸素	52	銅	—	—	—	—	—	1.3
実施例3	酸素	13	銅	—	—	—	—	—	1.0
実施例4	酸素	43	銅	—	7hPa	5×10^{-3}	1	200	>1.6
実施例5	酸素	43	銅	—	7hPa	5×10^{-3}	1	250	>1.6
実施例6	酸素	43	銅	—	7hPa	5×10^{-3}	1	150	1.4
実施例7	酸素	43	銅	—	7hPa	1	1	200	>1.6
実施例8	CF ₄ 酸素	56	銅	—	—	—	—	—	1.3
実施例9	NF ₃ 酸素	82	銅	—	—	—	—	—	1.2
実施例10	酸素	43	銅	220	—	—	—	—	>1.6
実施例11	N ₂ O	48	銅	—	—	—	—	—	1.3
実施例12	酸素	8	銅	—	—	—	—	—	1.0
実施例13	酸素	43	銅	—	7hPa	5×10^{-3}	1	300	>1.5
実施例14	酸素	43	銅	—	7hPa	5×10^{-3}	1	400	>1.4
実施例15	酸素	43	銅	400	—	—	—	—	>1.4
実施例16	酸素	43	タン	—	—	—	—	—	1.3
実施例17	酸素	43	ニッケル	—	—	—	—	—	1.3
実施例18	酸素	43	モリブデン	—	—	—	—	—	1.3
実施例19	酸素	43	コバルト	—	—	—	—	—	1.4
実施例20	酸素	43	銅-シリコン	—	—	—	—	—	1.2
実施例21	酸素	43	銅	—	空素	3800	1	350	>1.7
比較例1	7hPa	19	銅	—	—	—	—	—	0.2
比較例2	酸素	43	銅	—	空気	1	1	150	0.8
比較例3	酸素	43	銅	—	酸素	5×10^{-3}	1	200	0.7
比較例4	—	2	銅	—	—	—	—	—	0.1
比較例5	—	2	銅	220	—	—	—	—	0.4

【0055】

【発明の効果】 以上の実施例および比較例によって明らかにされたように、本発明により作製されたフレキシブル回路基板は、金属薄膜とポリイミド基材の密着性に優れ、従来作製困難であったピール強度1.0kg/cm以上の値を容易に得ることが可能であることが分かった。即ち、

本発明は金属薄膜とポリイミドフィルムの密着性に優れるフレキシブル回路基板を提供するとともに、金属薄膜の数10μm以下の微細加工に優れたフレキシブル回路基板を提供するものであり、電気、電子および半導体産業における微細加工を可能にする技術を提供する、極めて有用な発明である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 8 L 79:00

(72) 発明者 福田 信弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内